PCT

.. L'LTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:
C11D

A2

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/27188

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum: 25. Juni 1998 (25.06.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/06993

(22) Internationales Anmeldedatum:

12. Dezember 1997 (12.12.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 52 680.9

18. Dezember 1996 (18.12.96) DE

(71) Anmelder: CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder: SCHMITT, Norbert; Altgendorfer Strasse 1, D-84508 Burgkirchen (DE). HINGERL, Manuela; Mömbachweg 22, D-84577 Tüßling (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, ID, IL, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UZ, VN, YU, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, Cl, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

- (54) Title: MIXTURE OF ALKOXYLATES WITH AN ANTIFOAMING DISINFECTANT EFFECT AND THE USE THEREOF IN CLEANING MATERIALS
- (54) Bezeichnung: MISCHUNGEN VON ALKOXYLATEN MIT SCHAUMDÄMPFENDER UND DESINFIZIERENDER WIRKUNG UND DEREN VERWENDUNG IN REINIGUNGSMITTELN

(57) Abstract

The inventive mixtures substantially contain fatty alcohol ethoxylate propoxylates, fatty alcohol ethoxylate mixed formals and/or closed-end fatty alcohol alkoxylates as a main constituent and specific fatty alkylpolyamines as the other main constituent. Said substances are characterized in that they exhibit a high antifoaming and germicidal capability and are specially suited for aqueous cleansing liquors for industrial cleaning of hard surfaces.

(57) Zusammenfassung

Die erfindungsgemäßen Mischungen bestehen im wesentlichen aus Fettalkoholethoxylatpropoxylaten, Fettalkoholethoxylater—Mischformalen und/oder endverschlossenen Fettalkoholalkoxylaten als die eine Hauptkomponente und aus bestimmten Fettalkylpolyaminen als die andere Hauptkomponente. Sie zeichnen sich insbesondere durch ein hohes Schaumunterdrückungs- und Keimtötungsvermögen aus und eignen sich vor allem für wäßrige Reinigungsflotten zur maschinellen Reinigung von harten Oberflächen.

XID <WO 9827 8 42

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	Fì	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AΤ	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑÜ	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΛZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgian	MD	Republik Moldau	TG	Тодо
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad un d Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mcxiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisisian	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
Cυ	Kuba	KZ	Kasachstan	кo	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		
					~		
					•		

Beschreibung

Mischungen von Alkoxylaten mit schaumdämpfender und desinfizierender Wirkung und deren Verwendung in Reinigungsmitteln

Die Erfindung betrifft Mischungen von Alkoxylaten mit schaumdämpfender und desinfizierender Wirkung und deren Verwendung in wäßrigen Reinigungsflotten für harte Oberflächen.

Die Reinigung von harten Oberflächen (wie Flaschen aus Kunststoff oder Glas, Geschirr aus Porzellan, Keramik, Glas oder Kunststoff und andere Gegenstände aus solchen Werkstoffen oder aus Metall) in gewerblichen und industriellen Reinigungsanlagen wird im allgemeinen mit einer wäßrigen Lösung von Alkalimetallhydroxiden, vorzugsweise Natronlauge (alkalische Reinigungsflotte) oder mit wäßrigen Säurelösungen (saure Reinigungsflotte) durchgeführt. Diese Reinigungsanlagen arbeiten mit großem Durchsatz und mit hohen Flottenbewegungen und Sprühintensitäten, um eine schnelle Ablösung und Emulgierung der anhaftenden Verunreinigungen zu gewährleisten. Wegen der hohen mechanischen Flottenbewegungen muß das System möglichst schaumarm oder schaumfrei sein, da übermäßige Schaumbildung zu Störungen in der Anlage führen kann. Zusätzliche Tendenzen zur Schaumbildung werden durch die vom Reinigungsgut in die Flotte eingeschleppten Verunreinigungen, besonders durch proteinhaltige Reste am Reinigungsgut, hervorgerufen. Im Falle der Flaschenreinigung gilt dies besonders auch für die zu entfernenden Etiketten, durch die Leimreste und Reste von Druckfarben einschließlich der in letzteren enthaltenden Tensidhilfsmittel in die Reinigungsflotte eingebracht werden.

Es ist schon seit langem bekannt, nichtionische Tenside als schaumunterdrückende Mittel in alkalischen oder sauren wäßrigen Basislösungen für die Reinigung von harten Oberflächen einzusetzen. Dies sind insbesondere Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Amine, Fettalkohole oder Alkylphenole,

Polyglykoletherformale oder -acetale oder Blockcopolymerisate des Ethylen- und Propylenoxids.

Eine weitere wichtige Forderung an Hilfsmittel für alkalische oder saure wäßrige Reinigungsflotten ist die desinfizierende Wirkung. Man ist nämlich bestrebt, die Reinigungsanlagen bei möglichst niedriger Temperatur zu betreiben, weil man dadurch nicht nur eine beträchtliche Energieeinsparung, sondern auch eine mildere Behandlung des Reinigungsgutes erreicht. Niedrige Temperaturen setzen aber voraus, daß die Reinigungsflotten (neben den genannten Eigenschaften, Reinigungs- und Benetzungsvermögen und Schaumarmut) auch eine hohe Mikroorganismen tötende Wirkung aufweisen.

In DE-A-25 23 588 (GB-A-1 488 108) werden Polyglykolethermischformale, in EP-B-322 781 endverschlossene Fettalkoholalkoxylate und in EP-A-694 606 Mischungen aus einem Fettalkoholethoxylatpropoxylat und einem Fettamin oder Fettaminethoxylat als schaumdämpfende Zusätze zu Reinigunsmitteln beschrieben. Erwähnt sei auch noch WO-A-96/10069, worin desinfizierende Reinigungsmittel für harte Oberflächen beschrieben werden. Im einzelnen geht es um die Verwendung einer Mischung aus einem Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosid und einem Fettalkoholalkoxylat zur Verstärkung der keimreduzierenden Wirkung von Desinfektionsmitteln enthaltenden Reinigungsmittel für harte Oberflächen. Als Desinfektionsmittel, deren Wirkung durch Zusatz der genannten Mischung erhöht werden soll, werden unter anderem auch Fettalkylpolyamine wie N,N-Bis-(3-aminopropyl)dodecylamin genannt.

Es wurde nun gefunden, daß man mit einer Kombination von ausgewählten Alkoxylaten und Fettalkylpolyaminen eine unerwartet hohe synergistische Wirkung bezüglich Schaumunterdrückung und Keimtötung sowie Reinigungs- und Benetzungsvermögen erreicht. Dieses Ergebnis ist um so überraschender als Fettalkylpolyamine bekanntlich als starke Schaummittel gelten.

Die erfindungsgemäßen Mischungen bestehen im wesentlichen aus

- A) 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-%, von mindestens einem Alkoxylat aus der Gruppe bestehend aus
 - A1) Fettalkcholethoxylatpropoxylaten der allgemeinen Formel I

$$RO-(C_2H_4O)_x-(C_3H_6O)_v-H$$
 (I)

worin R ein Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen ist, vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen, x eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 7, und y eine Zahl von 1 bis 10 ist, vorzugsweise 2 bis 7,

A2) Fettalkoholethoxylat-Mischformalen der allgemeinen Formel II

$$R^{1}O-(C_{2}H_{4}O)_{z}-CH_{2}-OR^{2}$$
 (II)

worin R¹ ein Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen ist, vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen, z eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 7, und R² ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen ist,

und

A3) endverschlossenen Fettalkoholalkoxylaten der Formel III

$${\sf R^3O\text{-}(C_2H_4O)_a\text{-}(C_3H_6O)_b\text{-}R^4} \qquad {\sf (III)}$$

worin R³ ein Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen ist, vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen, a eine Zahl von 2 bis 20, vorzugsweise 4 bis 15, b eine Zahl von 0 bis 10, vorzugsweise O bis 5, und R⁴ ein Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen ist,

und

B) 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-%, von mindestens einem Fettalkylpolyamin der allgemeinen Formel IV

$$R^{5}-N-(CH_{2})_{n}-NH_{2}$$
 (IV)

worin R^5 ein Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen ist, vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen, n eine ganze Zahl von 2 bis 6, vorzugsweise 3, und R^6 H, ein Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen, oder ein Rest $-(CH_2)_m$ -NH₂ ist, in dem m eine ganze Zahl von 2 bis 6, vorzugsweise 3, bedeutet.

Bevorzugte erfindungsgemäße Mischungen bestehen im wesentlichen aus

- Al) 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%, von mindestens einem Fettalkoholethoxylatpropoxylat der Formel I,
- A2) 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%, von mindestens einem Fettalkoholethoxylat-Mischformal der Formel II und/oder
- A3) 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-%, von mindestens einem endverschlossenen Fettalkoholalkoxylat der Formel III, mit der Maßgabe, daß die Gesamtmenge der Komponenten A2 und A3 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%, beträgt, und
- B) 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-%, von mindestens einem Fettalkylpolyamin der Formel IV.

Zu den erfindungsgemäß einzusetzenden Komponenten sei noch folgendes gesagt: Die Alkyl- und Alkenylreste können gerade oder verzweigt sein, wobei gerade bevorzugt ist. Die Alkenylreste weisen vorzugsweise 1 bis 3 Doppelbindungen auf. Die für x, y, z, a und b angegebenen Zahlen sind statistische Mittelwerte (Durchschnittswerte), das heißt diese Indices können jeweils eine ganze ode r gebrochene Zahl sein. Die Propylenoxideinheiten können vom Typ -CH₂-CH(CH₃)0- oder -CH(CH₃)-CH₂O- sein, wobei ersterer bevorzugt ist. B eispiele

für-Alkyl- und Alkenylreste sind n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, iso-Nonyl, n-Decyl, iso-Decyl, n-Dodecyl, Stearyl, n-Eikosyl, Oleyl, Cocosalkyl und Talgalkyl sowie Alkyl- oder Alkenyl-Gemische, zum Beispiel ein Gemisch aus C_{12} -Alkyl bis C_{14} -Alkyl ($C_{12/14}$). Die Komponenten A1, A2 und A3 in der beschriebenen bevorzugten Mischung können jeweils allein oder gemeinsam eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis in weiten Grenzen variieren kann.

Als Komponente B sind jene Aminverbindungen gemäß Formel IV bevorzugt, wenn R⁵ ein Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen ist, vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen, und R⁶ der genannte Rest -(CH₂)_m-NH₂ ist, wobei m gleich n ist, das heißt m und n ist jeweils eine ganze Zahl von 2 bis 6, vorzugsweise 3. Die besonders bevorzugten Amine gemäß Formel IV sind also Fettalkyldipropylentriamine. Alle erfindungsgemäß einzusetzenden Komponenten sind aus den eingangs genannten Druckschriften bekannt und im Handel erhältlich.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel erfolgt einfach durch Zusammenmischen der Komponenten und gegebenenfalls weiterer zweckmäßiger Zusätze und Additive bei einer Temperatur von 15 bis 50°C, vorzugsweise 20 bis 30°C, und vorteilhafterweise unter Rühren.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können in unverdünnter Form, das heißt als solche oder zum Beispiel zwecks besserer Dosierbarkeit in Form wäßriger Konzentrate eingesetzt werden, gegebenenfalls unter Zusatz eines organischen Lösungsmittels. Selbstverständlich können die beschriebenen Komponenten auch getrennt der wäßrigen Reinigungsflotte zugesetzt werden. Die Anwendungskonzentration in den wäßrigen Flotten (alkalisch oder sauer) liegt zweckmäßigerweise bei 0,05 bis 10 g des erfindungsgemäßen Gemisches pro Liter Reinigungsflotte, vorzugsweise bei 0,1 bis 2 g pro Liter. Die genannten Anwendungskonzentrationen sind nicht-kritische Angaben, da sich die Menge in gewissem Ausmaß nach der Art der zu reinigenden Oberflächen und nach Art und Umfang der Verunreinigungen richtet.

Wie oben erwähnt, können den erfindungsgemäßen Tensidgemischen weitere Zusatz- und Hilfsstoffe zur Herstellung handelsüblicher Formulierungen beigegeben werden. Dies sind beispielsweise Farbstoffe, Duftstoffe, Korrosionsinhibitoren und Desinfektionsmittel. Hier sind ferner zu nennen die bekannten Gerüststoffe, die gegebenenfalls gleichzeitig Komplexbildner sind. Dazu gehören die kondensierten Phosphate wie Tripolyphosphate und Pentanatriumtriphosphat, die komplexbildend wirkenden Aminopolycarbonsäuren und deren Salze, so zum Beispiel die Alkalisalze der Nitrilotriessigsäure und der Ethylendiamintetraessigsäure, und die komplexbildenden Hydroxycarbonsäuren und polymeren Carbonsäuren wie Zitronensäure, Weinsäure und dergleichen. Eine weitere Klasse von komplexbildenden Gerüststoffen sind polyphosphonsaure Salze, wie beispielsweise die Alkalisalze von Aminophosphonsäure. Schließlich können auch Gerüststoffe wie Silicate, beispielsweise Natriummetasilicat, Carbonate, Bicarbonate, Borate und Citrate hinzugefügt werden. Mit Hilfe solcher Zusatzstoffe können die erfindungsgemäßen Tensidgemische gegebenenfalls in Pulverform überführt werden und in dieser Form zum Einsatz gelangen.

Die erfindungsgemäßen Mischungen zeichnen sich durch eine hohe desinfizierende und schaumunterdrückende Wirkung aus. Sie besitzen eine extrem niedrige Schaumneigung und Schaumbildungstendenz bei niedrigen und bei erhöhten Temperaturen (zum Beispiel im Bereich von 15 bis 80°C) und auch bei starker Flottenbewegung und Anwesenheit schaumfördernder Verschmutzungen, wie Eiweiß, Milch, Bier, Limonade, Leim oder anderen Klebstoffen und dergleichen. Die ebenso unerwartet hohe keimtötende Eigenschaft erstreckt sich auf alle üblichen Mikroorganismen. Die erfindungsgemäßen Mischungen weisen daneben eine hohe Reinigungswirkung und ein hohes Schmutzaufnahmevermögen auf, was lange Betriebszeiten ohne Beeinträchtigung der Reinigungswirkung erlaubt. Ihr gutes Netzvermögen und Ablaufverhalten ermöglichen eine schnelle Schmutzablösung und somit einen hohen Durchsatz an Reinigungsgut. Das gereinigte Gut ist frei von Flecken und Schlieren und zeigt hohen Glanz (das heißt keinen Angriff auf das Aussehen) und keinerlei Beschädigungen (das heißt keine Beeinträchtigung zum Beispiel der mechanischen Stabilität). Die erfindungsgemäßen Gemische sind auch beständig gegen Alkali und Säuren und zusammen mit diesen über lange Zeiträume

lagerstabil.

Die erfindungsgemäßen Tensidgemische eignen sich für Reinigungsflotten ganz allgemein. Sie eignen sich insbesondere für alkalische Flotten zur maschinellen Reinigung harter Oberflächen, so zum Beispiel für Flotten in Haushaltsgeschirrspülmaschinen und in gewerblichen Reinigungsanlagen. Sie sind vor allem geeignet im Falle von industriellen Reinigungsanlagen für harte Oberflächen wie Geschirr- und Flaschenspülanlagen, die mit wäßrigen alkalischen Flotten unter hohen mechanischen Flottenbewegungen im Dauerbetrieb arbeiten. wobei die pH-Werte > 10 oder > 12 sein können (hochalkalische Flotten). Als weiteres Beispiel sei die Reinigung von Flaschen aus Glas oder Polyethylenterephthalat (PET) in Brauereien und in Abfüllanlagen für alkoholfreie Getränke genannt. Alkalische Reinigungsflotten bestehen bekanntlich im wesentlichen aus 95 bis 99 Gew.-% Wasser und 1 bis 5 Gew.-% Natrium- und/oder Kaliumhydroxid. Das erfindungsgemäße Mittel eignet sich auch für wäßrige saure Reinigungsflotten, die bekanntlich im wesentlichen aus 50 bis 80 Gew.-% Wasser und 20 bis 50 Gew.-% von vorzugsweise Phosphorsäure oder Schwefelsäure bestehen.

Die Erfindung wird anhand von Beispielen noch näher erläutert (EO = Ethylenoxid und PO = Propylenoxid).

Beispiele 1 bis 8

In den Beispielen werden die folgenden Verbindungen eingesetzt.

Komponente A1:

A1/1 C_{10/12}-Fettalkohol + 4 EO + 4 PO

A1/2: C_{12/14}-Fettalkohol + 5 EO + 4 PO

A1/3: C_{12/14}-Fettalkohol + 4 EO + 5 PO

Komponente A2:

A2/1: C_{8/18}-Fettalkohol + 2,5 EO-Methylmischformal (das heißt R² in Formel II ist - CH₃)

A2/2: C_{8/18}-Fettalkohol + 5 EO-Methylmischformal (das heißt R² in Formel II ist -CH₃)

Komponente A3:

A3/2: $C_{12/16}$ -Fettalkohol + 9 EO-Butyl-endverschlossen (das heißt R^4 in Formel III ist $-C_4H_9$)

Komponente B:

B1: C_{8/10}-Fettalkohol-dipropylentriamin (N,N-Bis(3-aminopropyl)-C_{8/10}-fettalkylamin)

B2: N,N-Bis(3-aminomropyl)-dodecylamin

Die erfindungsgemäßen Kompositionen werden bezüglich Schaumverhalten, Desinfektionswirkung und PET-Flaschen-Stabilität geprüft. Nachstehend werden die Testmethoden angegeben:

Schaumprüfung:

Die Prüfung des Schaumverhaltens erfolgt nach DIN 53902 (DIN = Deutsche Industrienorm) bei 65°C. Dazu werden 1,5 g von der erfindungsgemäßen Formulierung in 1 l 1%iger Natronlauge, hergestellt aus 10 g NaOH-Microprills in 1 l vollentsalztem Wasser, gelöst. Von dieser Lösung werden 200 ml in den 1000-ml-Meßzylinder gegeben und mit der gelochten Schlagscheibe 30mal geschlagen. Die entstandene Schaumhöhe im Meßzylinder, ausgedruckt in Milliliter, stellt den Schaumwert der Mischung dar.

- Desinfektion:

Als Prüflösung wird eine Mikroorganismen-Suspension, bestehend aus

Schimmel (Alternaria sp., Penicillium sp. und anderen) und Hefen (Monilia nigra, Rhadotarula rubra und anderen), mit >10⁶ KBE/g eingesetzt. Für die Versuchsreihen wird ein LT-CASO AGAR (CASO-Nährboden mit Lecithin und Twenn Zusatz) verwendet. Als Screening-Test zur Prüfung der Desinfektionswirkung werden auf dem Nährboden 0,1 ml der Mikroorganismen-Suspension aufgetragen und je 0,5 ml der erfindungsgemäßen Formulierungen zugesetzt. Für die zweite Testreihe werden 20 g NaCH-Microprills in 1 1 vollentsalztem Wasser gelöst. Von dieser Lösung werden jeweils 50 g mit je 0,1 g, 0,25 g und 0,5 g der erfindungsgemäßen Formulierungen versetzt. Den Mischungen werden je 0,25 ml Mikroorganismen-Suspension zugesetzt. Nach 0 Minuten, 5 Minuten und 10 Minuten werden je 0,1 ml Probe entnommen und auf den Nährboden gegeben. Die so behandelten Nährböden werden bei Raumtemperatur 5 Tage bebrütet und das Wachstum der Mikroorganismen auf dem Nährboden beurteilt.

Stabilität von PET-Flaschen:

Die Flaschenstabilität wird in einem temperierten, 4 I fassenden Glasgefäß durchgeführt. Dazu werden 120 g NaOH-Microprills in 4 I vollentsalztem Wasser gelöst und 6 g der erfindungsgemäßen Formulierung zugegeben. Diese Lösung wird auf 60°C temperiert. In dieses Bad, das mittels einer Schlauchpumpe umgepumpt wird, werden die PET-Flaschen 15 Minuten getaucht, anschließend mit Frischwasser gründlich gespült und 10 Minuten mit 5 bar Druckluft beaufschlagt. Dieser Zyklus wird 25mal wiederholt. Die PET-Flaschen werden dann bezüglich optisches Aussehen und Rißbildung im Bodenbereich (Spannungsrißkorrosion) beurteilt.

In der nachstehenden Tabelle 1 sind die Beispiele 1 bis 8 (die angegebenen Komponentenmengen sind Gewichtsprozente) und die Testergebnisse (++ bedeutet gut, + bedeutet mäßig und -- bedeutet schlecht) zusammengefaßt:

Tabelle 1:

Komponenten	Beispiele							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A1/1					30	20	22	
A1/2	22							22
A1/3		29		30				
A2/1				15		20		
A2/2	29	22	22	15	15		23	29
A3/1			29		15 ·	15		
B1			: :			45		49
B2	49	49	49	40	40		55	
Schaumwerte	+	+	+	++	++	++	+	+
Keimtötung	++	++	+	++	++	++	. ++	+
Flaschenstabilität	++	++	++	+	++	++	++	.++

Patentansprüche:

- Mischungen von Alkoxylaten mit schaumdämpfender und desinfizierender
 Wirkung, bestehend im wesentlichen aus
 - A) 30 bis 70 Gew.-% von mindestens einem Alkoxylat aus der Gruppe bestehend aus
 - A1) Fettalkoholethoxylatpropoxylaten der allgemeinen Formel I

$$RO-(C_2H_4O)_x-(C_3H_6O)_v-H$$
 (I)

worin R ein Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen ist, x eine Zahl von 1 bis 10 und y eine Zahl von 1 bis 10 ist,

A2) Fettalkoholethoxylat-Mischformalen der allgemeinen Formel II

$$R^{1}O-(C_{2}H_{4}O)_{z}-CH_{2}-OR^{2}$$
 (II)

worin R¹ ein Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen ist, z eine Zahl von 1 bis 10 und R² ein Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen ist,

und

A3) endverschlossenen Fettalkoholalkoxylaten der Formel III

$$R^{3}O-(C_{2}H_{4}O)_{a}-(C_{3}H_{6}O)_{b}-R^{4}$$
 (III)

worin R³ ein Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen ist, a eine Zahl von 2 bis 20, b eine Zahl von 0 bis 10 und R⁴ ein Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen ist,

und

B) 30 bis 70 Gew.-% von mindestens einem Fettalkylpolyamin der allgemeinen Formel IV

$$R^5$$
-N- $(CH_2)_n$ -NH₂ (IV)
 R^6

worin R⁵ ein Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen ist, n eine ganze Zahl von 2 bis 6 und R⁶ H, ein Alkylrest oder Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen oder ein Rest -(CH₂)_m-NH₂ ist, in dem m eine ganze Zahl von 2 bis 6 bedeutet.

- 2. Mischungen nach Anspruch 1, bestehend im wesentlichen aus
 - A1) 10 bis 60 Gew.-% von mindestens einem Fettalkoholethoxylatpropoxylat der Formel I,
 - A2) 10 bis 60 Gew.-% von mindestens einem Fettalkoholethoxylat-Mischformal der Formel II und/oder
- A3) 0 bis 60 Gew.-% von mindestens einem endverschlossenen Fettalkoholalkoxylat der Formel III, mit der Maßgabe, daß die Gesamtmenge der Komponenten A2 und A3 10 bis 60 Gew.-% beträgt, und
- B) 30 bis 70 Gew.-% von mindestens einem Fettalkylpolyamin der Formel IV.
- 3. Mischungen nach Anspruch 1, bestehend im wesentlichen aus
 - A) 40 bis 60 Gew.-% und
 - B) 40 bis 60 Gew.-%.
- 4. Mischungen nach Anspruch 2, bestehend im wesentlichen aus
 - A1) 20 bis 40 Gew.-%,
 - A2) 20 bis 40 Gew.-% und/oder
 - A3) 0 bis 40 Gew.-%, mit der Maßgabe, daß die Gesamtmenge der Komponenten A2 und A3 20 bis 40 Gew.-% beträgt,

und

- B) 40 bis 60 Gew.-%.
- 5. Mischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I R ein Alkylrest oder Alkenylrest mit 8 bis 18 C-Atomen, x eine Zahl von 2 bis 7 und y eine Zahl von 2 bis 7 ist, daß in Formel II R¹ ein Alkylrest oder Alkenylrest mit 8 bis 18 C-Atomen und z eine Zahl von 2 bis 7 ist, daß in Formel III R³ ein Alkylrest oder Alkenylrest mit 8

bis 18 C-Atomen, a eine Zahl von 4 bis 15 und b eine Zahl von 0 bis 5 ist und daß in Formel IV R^5 ein Alkylrest oder Alkenylrest mit 8 bis 18 C-Atomen, n 3 und R^6 einen Rest - $(CH_2)_m$ -NH₂ bedeutet, worin m 3 ist.

- Verwendung der Mischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 in wäßrigen Reinigungsflotten zur maschinellen Reinigung harter Oberflächen.
- 7. Verwendung der Mischungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 in wäßrigen Reinigungsflotten zur maschinellen Reinigung von Flaschen aus Glas oder Polyester.

This Page Blank (uspto)

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C11D 1/835, C11D 3/00

A3

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/27188

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum: 25. Juni 1998 (25.06.98)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06993

(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Dezember 1997

(12.12.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 52 680.9

18. Dezember 1996 (18.12.96) DE

(71) Anmelder: CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder: SCHMITT, Norbert; Altgendorfer Strasse I, D-84508 Burgkirchen (DE). HINGERL, Manuela; Mömbachweg 22, D-84577 Tüßling (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, ID, IL, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UZ, VN, YU, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts:
6. August 1998 (06.08.98)

(54) Title: MIXTURE OF ALKOXYLATES WITH AN ANTIFOAMING DISINFECTANT EFFECT AND THE USE THEREOF IN CLEANING MATERIALS

(54) Bezeichnung: MISCHUNGEN VON ALKOXYLATEN MIT SCHAUMDÄMPFENDER UND DESINFIZIERENDER WIRKUNG UND DEREN VERWENDUNG IN REINIGUNGSMITTELN

(57) Abstract

The inventive mixtures substantially contain fatty alcohol ethoxylate propoxylates, fatty alcohol ethoxylate mixed formals and/or closed-end fatty alcohol alkoxylates as a main constituent and specific fatty alkylpolyamines as the other main constituent. Said substances are characterized in that they exhibit a high antifoaming and germicidal capability and are specially suited for aqueous cleansing liquors for industrial cleaning of hard surfaces.

(57) Zusammenfassung

Die erfindungsgemäßen Mischungen bestehen im wesentlichen aus Fettalkoholethoxylatpropoxylaten, Fettalkoholethoxylat-Mischformalen und/oder endverschlossenen Fettalkoholalkoxylaten als die eine Hauptkomponente und aus bestimmten Fettalkylpolyaminen als die andere Hauptkomponente. Sie zeichnen sich insbesondere durch ein hohes Schaumunterdrückungs- und Keimtötungsvermögen aus und eignen sich vor allem für wäßrige Reinigungsflotten zur maschinellen Reinigung von harten Oberflächen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
ΛT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Scnegal
ΛU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikist an
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die chemalige jugoslawische	TM	Turkmenist an
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad urad Tobago
ВJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	11.	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	ľľ	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	$\mathbf{u}\mathbf{z}$	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawie n
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korca	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korca	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

"CID <WO 9827188A3 1 >

INTERNATION SEARCH REPORT

tional application No.

PCT/EP 97/06993

A.	CLASSIFICATION (OF	SUBJECT	MATTER
----	------------------	----	----------------	--------

IPC6: C11D 1/835, C11D 3/00

According to International Patent Classification (PC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6: C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Υ	EP 0694606 A2 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT), 31 January 1996 (31.01.96), claims 1-5; page 3, line 37 - line 39	1-7
Υ	WO 9610069 A1 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN), 4 April 1996 (04.04.96), claims 1-2	1-7
A	DE 2523588 A1 (HOECHST AG), 16 December 1976 (16.12.76)	1-7
А	EP 0322781 A2 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN), 5 July 1989 (05.07.89)	1-7
A .	FR 2701037 A1 (HEKAWERK H. KUNZ GMBH), 5 August 1994 (05.08.94)	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.	χ See patent family annex.
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" carlier document but published on or after the international filing date document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 April 1998 (29.04.98)	05 June 1998 (05.06.98)
Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office	

Telephone No.



5. 235

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

02/04/98

International application No. PCT/EP 97/06993

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0694606 A2	31/01/96	DE 4426889 A HU 73201 A HU 214093 E HU 9502249 E US 5516451 A	28/06/96 3 29/12/97 0 00/00/00
WO 9610069 A1	04/04/96	EP 0783560 A PL 318765 A US 5576284 A	07/07/97
DE 2523588 A1	16/12/76	AR 209652 A BE 842324 A BR 7603378 A DK 230776 A FR 2312522 A GB 1488108 A LU 75029 A NL 7605471 A	29/11/76 21/12/76 29/11/76 A,B 24/12/76 05/10/77 15/02/77
EP 0322781 A2	05/07/89	AT 119175 7 CA 1338277 A DE 3744525 0 DE 3853202 D DK 721888 A ES 2069543 7 FI 886028 A JP 1223123 A MX 169728 E NO 173829 0	23/04/96 01/12/88 00/00/00 01/07/89 16/05/95 01/07/89 06/09/89 3 21/07/93
FR 2701037 A1	05/08/94	DE 69310184 [EP 0663136 /	

ionales Amenzeichen Inte

PC., EP 97/06993

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: C11D 1/835, C11D 3/00 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: C11D

Recherte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

	_	_
1.7	n	T
w	۳	•

	Participation of the state of t	Betr. Anspruch Nr.			
Categorie*	Bezeichning der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile				
Y	EP 0694606 A2 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT), 31 Januar 1996 (31.01.96), Patentansprüche 1-5; Seite 3, Zeile 37 - Zeile 39	1-7			
					
Y	WO 9610069 A1 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN), 4 April 1996 (04.04.96), Patentansprüche 1-2	1-7			
					
A	DE 2523588 A1 (HOECHST AG), 16 Dezember 1976 (16.12.76)	1-7			
A	EP 0322781 A2 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN), 5 Juli 1989 (05.07.89)	1-7			
					

X	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.		X Siehe Anhang Patentfamilie.
•	Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:	T-	Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem
A	Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		Prioritätsdatum veröffenülicht worden ist und mit der Ansneldung nicht kollidiert, sondern nur zuw Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
E.	älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	~X~	Veröffentlichung von besonderer Bedeutung die beanspruichte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer
-L-	Veröffentlichung, die geeignet itt, einen Prioritätzanspruch zweifelhaft erscheinen zu tasten, durch die dat Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung beiegt werden soll oder die aus einem anderer besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeübnt)	"Y"	Tätigkeit beruhend betrachtet werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet, werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in
-0-	Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		Verbindung gebracht wird und diesa Verbindung für einen Fachman naheitegend ist
"p"	Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prionititudatum veröffentlicht worden ist	"& "	Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Dati	ım des Abschlusses der internationalen Recherche	Abse	ndedatum des internationalen Recherchenberichts
			0 5. 06. 98
29	April 1998		
	me und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevo	ilmächtigter Bediensteter
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	DAC	MAR JÄRVMAN

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I cnationales Aktenzeichen PCT/EP 97/06993

	PCI/EP 9//	06993
C (Fortsetz	ung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
⟨ategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 2701037 A1 (HEKAWERK H. KUNZ GMBH), 5 August 1994 (05.08.94)	1-7
	·	
!	·	
	·	
7		

S* 3593

INTERNATIONALEK RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören 02/04/98

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 97/06993

Im Recherchenbericht angefurtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung	
EP.	0694606	A2	31/01/96	DE HU HU HU US	4426889 73201 214093 9502249 5516451	A B D	01/02/96 28/06/96 29/12/97 00/00/00 14/05/96	
WO	9610069	A1 ·	04/04/96	EP PL US	0783560 318765 5576284	A	16/07/97 07/07/97 19/11/96	
DE	2523588	A1	16/12/76	AR BE BR DK FR GB LU NL	209652 842324 7603378 230776 2312522 1488108 75029 7605471	A A A,B A	13/05/77 29/11/76 21/12/76 29/11/76 24/12/76 05/10/77 15/02/77 30/11/76	
EP	0322781	A2	05/07/89	AT CA DE DE DK ES FI JP MX NO	1338277 3744525 3853202 721888	C D A T A A B	15/03/95 23/04/96 01/12/88 00/00/00 01/07/89 16/05/95 01/07/89 06/09/89 21/07/93	
FR	2701037	A1	05/08/94	DE EP	69310184 0663136		27/11/97 19/07/95 °	

This Page Blank (uspto)